

CLIPPEDIMAGE= JP354068702A

PAT-NO: JP354068702A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54068702 A

TITLE: MATERIAL FOR PRESERVING HYDROGEN

PUBN-DATE: June 2, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

GAMO, KOJI
MORIWAKI, YOSHIO
YAMASHITA, TOSHIO
FUKUDA, MASATARO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP52135918

APPL-DATE: November 11, 1977

INT-CL (IPC): C22C022/00;C01B001/00 ;C22C009/00 ;C22C014/00 ;C22C016/00 ;C22C019/03 ;C22C019/07 ;C22C027/02 ;C22C027/06 ;C22C028/00 ;C22C038/14

US-CL-CURRENT: 420/900

ABSTRACT:

PURPOSE: The above-mentioned material which is safe and economical and can can occlude release easily a large quantity of hydrogen at room temperature, is expressed with the general formula of $AB<SB>a</SB>$ and is obtained by regulating the atom ratio a of the prescribed A consisting mainly of Ti to the prescribed B consisting mainly of Mn.

CONSTITUTION: The metal material which is expressed with the general formula of $AB<SB>a</SB>$ (where a is $1\sim 3$). In the above material constituted of A and B, A consists of, in atom %, Ti: $58\sim$ below 100% and more than one kind out of Zr and Hf: the balance; B consists of, in atom %, Mn: $20\sim$ below 100% and more than one kind out of Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ta, La and Ce: the balance. The material in which A consists preferably of Ti and Zr and B consists preferably of Mn, Cr and Fe and of which the general formula is expressed with $Ti<SB>1-x</SB>Zr<SB>x</SB>Mn<SB>2-y-z</SB>Cr<SB>y</SB>Fe<SB>z</SB>$ where $x=0.05\sim 0.4$, $y=0.4\sim 1.3$, $z=0\sim 0.3$ (on condition that $z=0$ is not included), is cheap and easily prepared. Besides, Fe in the above material may be replaced with Cu.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

④ ✓ Ni
importance
(specific claims)
Not emphasized

DERWENT-ACC-NO: 1979-51558B
DERWENT-WEEK: 197928
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydrogen storage alloy - comprises titanium and manganese and zirconium and/or hafnium etc.

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD[MATU]

PRIORITY-DATA: 1977JP-0135918 (November 11, 1977) , 1980JP-0103941 (October 31, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 54068702 A	June 2, 1979	N/A	000	N/A
JP 81015772 B	April 13, 1981	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C01B003/00; C01C009/00 ; C22C014/00 ; C22C016/00 ;
C22C019/03 ; C22C022/00 ; F17C011/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54068702A

BASIC-ABSTRACT: The alloy is of formula AB_a, where A is Ti + Zr and/or Hf, B is Mn + Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, La and/or Ce, and a = 1.0-3.0, A is 58- <100 at % and B is 20- <100. Specifically the alloy is of formula Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}CryFe_z where x = 0.05-0.4, y = 0.4-1.3, and z = >0-0.3.

The alloy has H₂ absorbing amt. at 20 degrees C; <=240 cc/g, hydrogen releasing amt. at 20 degrees C: <=216 cc/g and a dissociation equilibrium pressure of H₂ at 20-60 degrees C about 0.3-5 at H/mol.

TITLE-TERMS:

HYDROGEN STORAGE ALLOY COMPRISE TITANIUM MANGANESE ZIRCONIUM HAFNIUM

ADDL-INDEXING-TERMS:

CHROMIUM@ IRON COBALT@ NICKEL@ COPPER NIOBIUM LANTHANUM CERIUM@

DERWENT-CLASS: E36 J06 M26 Q69

CPI-CODES: E31-A; J06-B06; M26-B00T; M26-B06M;

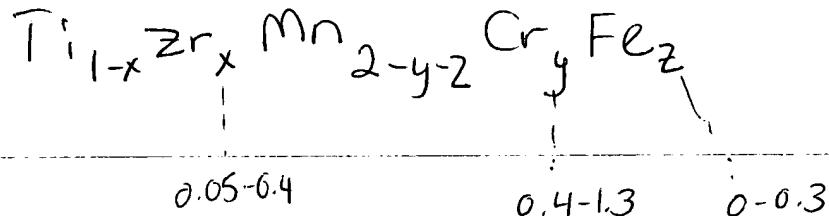
CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C810 C101 C550 N000 N100 Q432 Q469 M720 M781 R010

R023 R024 M411 M902



⑯日本国特許庁(JP) ⑪特許出願公開
 ⑯公開特許公報 (A) 昭54-68702

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑬日本分類	⑭内整理番号	⑮公開 昭和54年(1979)6月2日
C 22 C 22/00		10 A 32	6411-4K	
C 01 B 1/00		10 E 14	7059-4G	発明の数 1
C 22 C 9/00		10 H 4	6411-4K	審査請求 未請求
C 22 C 14/00		10 G 51	6411-4K	
C 22 C 16/00		10 J 185	6411-4K	
C 22 C 19/03		10 J 25	7109-4K	
C 22 C 19/07		10 F 24	7109-4K	
C 22 C 27/02		10 N 5	6411-4K	
C 22 C 27/06		14 C 0	6411-4K	
C 22 C 28/00		10 L 15	6411-4K	
C 22 C 38/14			6339-4K	

⑯水素貯蔵用材料

⑯特 願 昭52-135918
 ⑯出 願 昭52(1977)11月11日
 ⑯発明者 蒲生孝治

門真市大字門真1006番地 松下

電器産業株式会社内

⑯出願人 松下電器産業株式会社
 門真市大字門真1006番地
 ⑯代理人 弁理士 中尾敏男 外1名
 最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

水素貯蔵用材料

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 AB_a で表され、Aが58~100原子% (但し100原子%を含まない)のTiと、残部がZr及びHfからなる群から選んだ少なくとも1種の金属からなり、Bが20~100原子% (但し100原子%を含まない)のMnと、残部がCr, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ta, La及びCeからなる群から選んだ少なくとも1種の金属からなり、Aに対するBの原子比 α が1.0~3.0であることを特徴とする水素貯蔵用材料。

(2) AがTiと少なくともZrからなり、BがMnと少なくともCrからなる特許請求の範囲第1項記載の水素貯蔵用材料。

(3) AがTiとZrからなり、BがMn, Cr及びFeからなる特許請求の範囲第2項記載の水素貯蔵用材料。

(4) 一般式 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yFe_z$ で示

され、 $x = 0.05 \sim 0.4$, $y = 0.4 \sim 1.3$, $z = 0 \sim 0.3$ (但し $z = 0$ を含まない)である特許請求の範囲第3項記載の水素貯蔵用材料。

(5) AがTiとZrからなり、BがMn, Cr及びCuからなる特許請求の範囲第2項記載の水素貯蔵用材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水素貯蔵材料、特にTiとMnを基合金とする多元系合金からなり、水素を高密度にしかも安全に貯蔵しうる実用的な水素貯蔵用材料に関する。

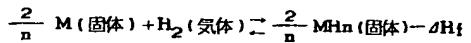
本発明の水素貯蔵用材料は、一般式 AB_a で表され、Aは58~100原子% (但し100原子%を含まない)のTiと、残部がZr及びHfからなる群から選んだ少なくとも1種の金属からなり、Bは20~100原子% (但し100原子%を含まない)のMnと、残部がCr, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ta, La及びCeからなる群から選んだ少なくとも1種の金属からなり、Aに対するBの原子比 α が1.0~3.0の合金からなる。

この合金は室温で大量の水素を極めて容易に吸収し、周囲の水素圧力、温度条件あるいは電気化学的条件を変化させれば、吸収した大量の水素を可逆的に放出しうる安全で、実用的、しかも経済的な金属材料である。

従来、水素を貯蔵あるいは輸送する場合、高圧縮して耐圧容器で貯蔵、あるいは輸送するか、または液体水素として極低温に保持して貯蔵あるいは輸送する等の方法が一般的であった。しかし、いずれも特殊容器が必要であるとともに、前者では100気圧以上で高圧縮しても、なお水素密度は小であるため容器の単位体積当たりの貯蔵量は僅少であり、また後者では外部熱による液体水素の蒸発対策に万全を期さねばならず、両者とも貯蔵装置は極めて大型のものとなり、従って運搬、携行には不便であつて、要請される小型で運搬性も考慮された貯蔵装置を適用しうる方法ではなかった。

一方、水素をある種の金属または合金に吸収させて貯蔵し、使用時に放出させる方法も知られて

おり、特に金属または合金の単位体積当たりの水素吸収量が大であるところから水素貯蔵法として着目されている。この反応は、次式のよう ΔH_f (Kcal/mole H₂) の発熱を伴う固体一気体反応である。



固体である金属または合金は、それぞれ固有の温度および圧力の水素雰囲気下あるいは電気化学的条件下で水素を吸収して金属水素化物を形成し、水素を高密度で保有することが出来、さらに温度または圧力条件あるいは電気化学的条件を変化させることによって、吸収水素を可逆的に放出させ得る。金属水素化物 (MH_n) は、金属結晶の格子中に水素が侵入し、結合する状態となっているので、液体水素と同程度の密度で水素を貯蔵し、しかも固体の状態で水素を保持することが出来るので、水素の取り出しと、蓄積の速度、その方法などが実用的に満足な特性を備えており、さらに実用的観点から低価格であれば、現在のガスボンベ

方式、液体水素方式に取って替わることが出来るし、固体化されているため安全性も極めて高い。また液体水素のように蒸発による損失がなく、長時間貯蔵が可能であるという点でも有利である。

従来、すでに見出されている水素貯蔵用金属材料のうち、比較的実用性の点で優れたものとして注目されているものに、Mg、Mg-Ni系、Mg-Cu系、R-Ni、R-Co系合金（但し、R：稀土類元素）、Ti-Fe系、Ti-Ni系合金などがある。

ところが、これらの材料も、実用的な水素貯蔵用材料としては、幾つかの欠点を有している。例えば、Mg、Mg-Ni、Mg-Cu系合金は、単位重量当たりの水素吸収量は比較的大であるが、水素の吸収、放出が250°C以上の高温で行なわれなければならない。また、これと反対にR-Ni、R-Co系合金およびTi-Fe系合金は、吸収および放出が常温で可能であるが、R-Ni、R-Co系合金は、高価で、しかも金属単位重量当たりの水素吸収能力が小さい。また、Ti-Fe系合金は、初期の水素化の際に高温、高圧なる条件を要し、しかも水

素の吸収、放出反応が比較的遅く、また水素の吸収、放出の際の水素解離圧一水素化物組成等温線が2段になる等の欠点がある。

本発明は、前記従来の水素貯蔵材に比べ、水素の吸収および放出等の操作条件を著しく緩和し、かつ単位重量当たりの水素吸収量および放出量を増大させ、実用上必要な諸特性が極めて優れ、しかも低価格な水素貯蔵、保持および輸送用材料を提供することを目的とする。

本発明の貯蔵材は、先に本発明者らが提案した水素貯蔵用Ti-Mn 2元系合金および3元系合金のTiの一部を、ZrやHfで置換し、Mnの一部を、Cr、Nb、Ta、Mo、Fe、Co、Ni、Cu、La、Ceで置換することにより、水素化物の諸特性のうち、特に水素解離圧力一水素化物組成等温線での水素解離平衡圧力領域の水平域、いわゆるプラト一圧領域の平坦化と拡大化をはかり、水素貯蔵材として最も重要な要素である室温、大気圧のもとでの放出水素量を著しく改善し、より一層実用性のあるものに完成したものである。更には、先のTi-

Mn 系合金よりも低価格化を図ったものである。

本発明による水素貯蔵材は、比較的安価で、かつ水素吸収量の大きい Ti (最大吸収量: TiH_2) と、安価で比較的活性な Mn との合金である。

$TiMn_a$ ($a = 1.0 \sim 3.0$) を基合金とし、実質的 Ti の 0 ~ 42 原子% (但し、0 を含まない) を Zr, H₁ の中から選んだ少なくとも 1 種の金属で置換し、Mn の 0 ~ 80 原子% (但し、0 を含まない) を Cr, Nb, Ta, Mo, Fe, Co, Ni, Cu, La, Ce の中から選んだ少なくとも 1 種の金属で置換することにより形成されるものである。特に Ti-Zr-Mn-Cr-Fe 5 元系合金で、その原子比 $Ti/Zr/Mn/Fe/Cr$ が $(1-x)/z/(2-y-z)/y/z$ である一般式 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yFe_z$ [但し、 $x = 0.05 \sim 0.4$, $y = 0.4 \sim 1.3$, $z = 0 \sim 0.3$ (但し、 $z \neq 0$)] で示される水素貯蔵材である。更には、Ti-Zr-Mn-Cr-Cu 5 元系合金である。

上記 Ti および Mn の置換割合、そして x, y, z の範囲は、 $TiMn_a$ ($a = 1.0 \sim 3.0$) を基

とする Ti-Mn 多元系合金において、MgZn₂ 型 (C14 型) ラーバス (Laves) 相の均質な单一相の存在可能組成範囲および以下に述べる水素化特性の結果から決定される。

本発明の水素貯蔵材の製造は、アルゴンアーチ溶解等の直接溶解法により最も容易に行なわれ、均質な单一相合金が得られる。得られた合金塊は比較的のとく、機械的にも容易に粉碎される。この粉碎された合金粒を料えればステンレス鋼製の密閉容器内に保有し、室温で直接該合金と気体の水素ガスを圧力数気圧以上で接触させれば、直ちに水素を吸収しはじめ、短時間のうちに水素化が完了し、例えば室温下で、 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}Mn_{1.4}Cr_{0.4}Cu_{0.2} - H_{3.25}$ のような水素化物を形成し、水素ガスを固体である $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yCu_z$ 中に大量に、しかも安全に貯蔵および保持する。この水素化された合金は、粒径数 μ 以下の微粉末となっている。また逆に、合金水素化物を、例えば室温で再び各合金固有の水素圧力以下に下げれば、吸収した水素を可逆的に放出する。

次表に、本発明の水素貯蔵材の例と、その水素化諸特性およびその六方晶系 MgZn₂ (C14) 型の結晶構造の結晶格子定数を示す。この表から本発明の合金が多量の水素を吸収し、可逆的に多量の水素を放出することがわかる。

以下余白

水素貯蔵用合金 水温 水素化度 (°C)	吸収水素量 合金1分子 当たりの水 素原子 (cc.20°C)	放出水素量 合金1分子 当たりの水 素原子 (cc.20°C)	結晶格子定数	
			合金1g当た りの水素量 (cc.20°C)	合金1g当た りの水素量 (cc.20°C)
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{0.5} Cr _{1.5}	24	252	174	75
Ti _{0.7} Zr _{0.3} Mn _{1.6} Ni _{0.4}	0	1.18	81	26
Ti _{0.6} Zr _{0.4} Mn _{1.7} Ni _{0.3}	40	0.19	15	82
Ti _{0.6} Zr _{0.4} Mn _{1.9} Fe _{0.1}	20	297	197	55
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{1.0} Cr _{0.8} Fe _{0.2}	40	280	190	72
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{1.0} Cr _{0.8} Fe _{0.2}	20	245	168	23
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{1.0} Cr _{0.8} Fe _{0.2}	60	214	146	74
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{1.0} Cr _{0.8} Fe _{0.2}	20	159	119	99
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{0.8} Cr _{1.0} Fe _{0.2}	0	291	218	99
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{0.8} Cr _{1.0} Fe _{0.2}	20	281	210	97
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{1.4} Cr _{0.4} Cu _{0.2}	20	214	154	91
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{1.4} Cr _{0.4} Cu _{0.2}	40	205	148	90

Ti-0.07Zr-0.3Mn-1.4Cr-0.2Cu-0.04	40	3.19	215	60	129	4.923	8082
Ti-0.06Zr-0.4Mn-1.4Cr-0.4Cu-0.2	60	3.17	214	79	169		
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.4Cr-0.4Ni-0.02	20	3.25	224	15	34		
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.4Cr-0.4Ni-0.02	40	3.21	221	39	86	4.934	8084
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.4Cr-0.4Ni-0.02	60	3.12	215	83	179		
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.4Cr-0.4Ni-0.02	0	120	87	78	68	4.876	8001
Ti-0.08Zr-0.1Mn-1.6Cr-0.2Nb-0.02	20	0.60	44	77	35		
Ti-0.085Zr-0.15Mn-1.6Cr-0.2Nb-0.02	18	27.6	195	68	133	4.900	8047
Ti-0.085Zr-0.15Mn-1.6Cr-0.2Nb-0.02	40	24.5	173	71	124		
Ti-0.085Zr-0.15Mn-1.6Cr-0.2Nb-0.02	18	302	211	67	142	4.933	8048
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.4Cr-0.4Nb-0.02	40	2.64	186	72	133		
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.4Cr-0.4Nb-0.02	18	51.8	220	53	116	4.923	8092
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.0Cr-0.8Nb-0.02	40	3.14	217	61	132		
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.0Cr-0.8Nb-0.02	15	3.19	220	51	113	4.941	8114

Ti-0.08Zr-0.2Mn-0.7Cr-1.0Mn-0.5	25	2.80	195	75	147	4.936	8081
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.6Cr-0.2Ta-0.02	60	2.28	159	80	127		
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.6Cr-0.2Ta-0.02	17	2.51	156	44	69	4.918	8058
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.6Cr-0.2Ce-0.02	40	3.51	230	52	119	4.910	8056
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.6Cr-0.2La-0.02	20	3.52	231	18	41		
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.6Cr-0.2La-0.02	40	3.71	233	16	36	4.929	8064
Ti-0.08Zr-0.2Mn-1.6Cr-0.2La-0.02	40	3.71	240	45	108		

以下に、本発明の α の値の範囲 ($\alpha = 1.0 \sim 3.0$) および Ti と Mn の置換割合の範囲 (各々、Ti の 0 ~ 42 原子% (但し 0 を含まない)、Mn の 0 ~ 80 原子% (但し 0 を含まない)) に関して説明する。

Ti-Mn 2 元系合金の状態図は、まだ完全なものは得られていないが、今までにかなり詳細に調べられており、それらのなかから Waterstrat による Ti-Mn 系合金の状態図を第 1 図に示す。この状態図によると、金属間化合物として、 $TiMn$ 、 $TiMn_2$ および $TiMn_3$ 、中間相としては μ 相、 ρ 相およびラーバス相が示されている。本発明者らは、先に、Ti-Mn 2 元系合金の一部のものが常温でも極めて容易に水素化することを見出し、その水素化特性が水素貯蔵用として優れている組成範囲は、その結晶構造が六方晶の $MgZn_2$ (C14) 型ラーバス相を形成している範囲、即ち、 $MgZn_2$ 型の結晶格子定数 a 、 c が、各々 $a = 4.80 \sim 5.10$ (Å)、 $c = 7.88 \sim 8.28$ (Å) の範囲に存在する Ti-Mn 系合金であることを確認した。第 1 図の状

態図で述べれば、 $MgZn_2$ 型構造を形成する組成範囲は、ラーバス相内的一部分に対応する。しかし、それ以外の範囲でも $TiMn_{1.0} \sim TiMn_{3.0}$ の範囲内であれば、多少の不均質相は混在するものの、母相は実質的に $MgZn_2$ 型のラーバス相となることがわかった。

本発明は、母相が実質的に $MgZn_2$ 型のラーバス相である Ti-Mn 2 元系合金、即ち、 $TiMn_{1.0} \sim TiMn_{3.0}$ の Ti と Mn の一部を第 3、第 4、第 5 元素等で置換することにより完成したもので、特性的に、先の Ti-Mn 2 元系および 3 元系よりも優れた水素貯蔵用材料である。

本発明の水素貯蔵合金においては、Ti の Zr (または Hf) 置換の割合が大きくなればなるほど、結晶格子定数 a 、 c が増大し、その結果、一定温度での吸蔵水素量は増大する。しかし、置換割合が 42 原子% を超えると解離平衡圧力は非常に低下し、室温下、大気圧の下での水素放出量が減少する。従って、吸蔵水素量が大きく、しかも放出水素量も大きい値に保つ為には、Ti の置換割合

を、0~42原子%（但し、0は含まない）の範囲に限定しなければならない。またTiの置換割合が42原子%より増大すると、製造された合金の均質性、单一相性および結晶性も悪くなり、水素解離圧一組成等温線のプラト一圧力域が不明瞭となり、水素貯蔵材としての特性も損なわれる。

次にTiのZr（又はHf）置換効果について、Ti-Zr-Mn-Cr-Fe系を例にとって説明する。

第2図は、 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{0.8}Cr_{1.0}Fe_{0.2}$ -H系のTiのZr置換の割合（原子% Zr）に対する室温、大気圧下での放出水素量（cc/g）を示した図である。図よりTiのZr置換は、ほんの少しでも効果があり、一方、42原子%を超えると著しく効果が減少することがわかる。従って、Tiの置換割合は、0~42原子%（但し、0を含まない。Ti量は58~100原子%、但し、100を含まない。）である。

一方、Mnの置換割合について述べると、同様にMn量が増大すると、TiのZr（又は、Hf）による置換の場合と同様に、一定温度での吸蔵水素量は

増大する。しかし、80原子%を超えると解離平衡圧力は非常に低下し、その為、室温下、大気圧のもとでの水素放出量が減少する。従って、吸蔵水素量が大きく、しかも放出水素量も大きい値に保つ為には、Mnの置換割合は0~80原子%（但し、0を含まない。）の範囲に限定しなければならない。またMnの置換割合が80原子%よりも増大（Mn量は減少）すると、室温の下での初期水素活性化速度も遅くなり、Ti-Mn系水素貯蔵材の特長が損なわれる。

Mnの置換効果についてTi-Zr-Mn-Cr-Fe系を例にとって説明する。第3図は、 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}$ $Mn_{2-\beta}(Cr_{0.8}Fe_{0.2})_{\beta}$ -H系のMnの置換割合（原子%）に対する室温、大気圧下での放出水素量（cc/g）を示したものである。図より、Mnの置換はほんの少しでも効果があり、一方80原子%を超えると著しく効果が減少することがわかる。従って、Mnの置換割合は、0~80原子%（但し0は含まない。Mn量は20~100原子%で100は含まない）でなければならない。

水素貯蔵、保持および輸送用媒体としての金属水素化物を評価する方法は多様である。例えば、初期水素化の容易性、水素貯蔵および放出速度、吸蔵および放出温度、吸蔵および放出時の水素圧力、単位重量および体積当たりの吸蔵水素量、単位重量および単位体積当たりの放出水素量、水素解離平衡圧力一組成等温線のプラト一領域の広大性、平坦性、原材料の価格などがある。本発明者らが先に提案したTi-Mn系の種々の合金水素化物は、これらすべての点において比較的優れたものであった。いま、大量の水素の貯蔵、輸送用材料としての実用性という観点から考えるならば、上記評価のための諸因子の中でも、常温での単位重量当たりの放出水素量とプラト一域の広大、平坦性が最重要項目と考えられる。本発明は、先のTi-Mn系合金に比べ、特に、この2点が著しく優れたものである。

以下に、本発明の一実施例であるTi-Zr-Mn-Cr-Fe系合金について述べる。一般式 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yFe_z$ について、x、yおよ

びzの値の範囲が、 $x=0.05\sim0.4$ 、 $y=0.4\sim1.3$ 、 $z=0\sim0.3$ （但し $z\neq0$ ）であれば、常温での放出水素量が150cc/g以上あり、また合金の均質性や結晶性が特に良好で、その為プラト一域が広く、平坦である。従って、上記5元系合金でx、y、zが各々、 $x=0.05\sim0.4$ 、 $y=0.4\sim1.3$ 、 $z=0\sim0.3$ の範囲の組成の合金が実用性の点で特に優れている。

上記水素貯蔵材の各々に対し、水素解離平衡圧（P）の対数を縦軸にとり、合金内水素吸蔵量（ $X = \text{atomH}/\text{mole 合金}$ ）を横軸にとってグラフに等温線（温度T）を引くことが出来る。このP-X-T特性は、水素化物の性能を比較するうえで、有用なものである。

一例として、 $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Fe_{0.2}$ -H_xのP-X-T特性を第4図に、また $Ti_{0.6}Zr_{0.4}Mn_{1.4}Cr_{0.4}Cu_{0.2}$ -H_xのP-X-T特性を第5図にそれぞれ示す。

各等温線は、合金固有の温度範囲で所定の圧力が、ほぼ水平な、いわゆる「プラト一域」を示す。

かかるプラトー圧力付近で上記物質は、僅かな圧力変化で比較的多量の水素ガスを吸収することができ、あるいは、また逆のプロセスが可能である。従って、プラトー域が長いもの程、放出水素量は大きい値を示し、実用的に優れている。

本発明の合金は、常温では酸化物層あるいは窒化物層を形成することは少なく、しかも水素ガス中の不純物の影響も、ほとんど受けることなく、速やかに、かつ容易に水素を吸収し、高い純度の水素を大量に放出することが可能であるため、水素の純化を行なうこともできる。

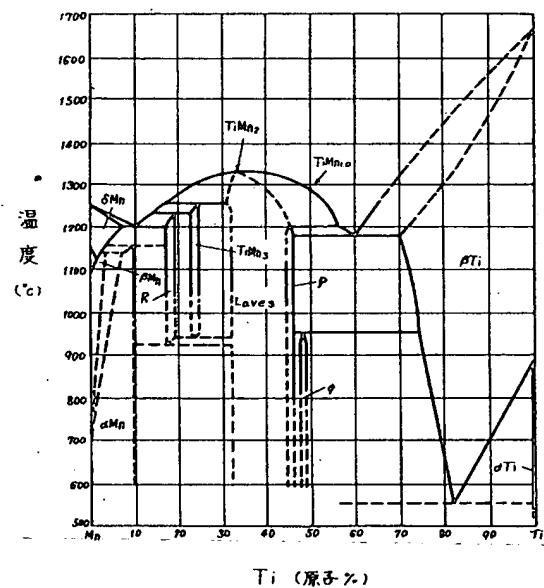
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のベースとなる Ti-Mn 2元系合金の状態図、第2図は $Ti_{1-x}Zr_xMn_{0.8}Cr_{1.0}Fe_{0.2}$ -H系の Ti の Zr 置換の割合(原子% Zr)に対する室温、大気圧下での放出水素量(cc/g)を示した図、第3図は $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_2-\beta(Cr_{0.8}Fe_{0.2})_\beta$ -H系の Mn の置換割合(原子%)に対する室温、大気圧下での放出水素量(cc/g)を示した図、第4図は本発明の一実施例として示した

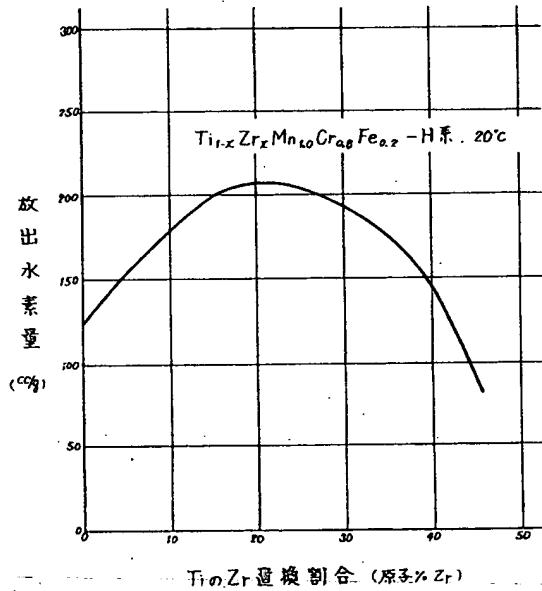
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Fe_{0.2}$ 合金水素化物の特性図の一つである水素解離平衡圧-水素化物組成等温線図、第5図は同様に、 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}Mn_{1.4}Cr_{0.4}Cu_{0.2}$ 合金水素化物の水素解離平衡圧-水素化物組成等温線図である。

代理人の氏名 弁理士 中尾 敏男 ほか1名

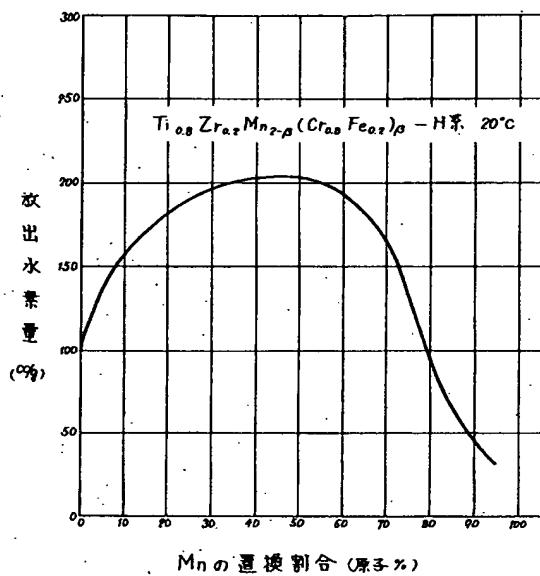
第1図



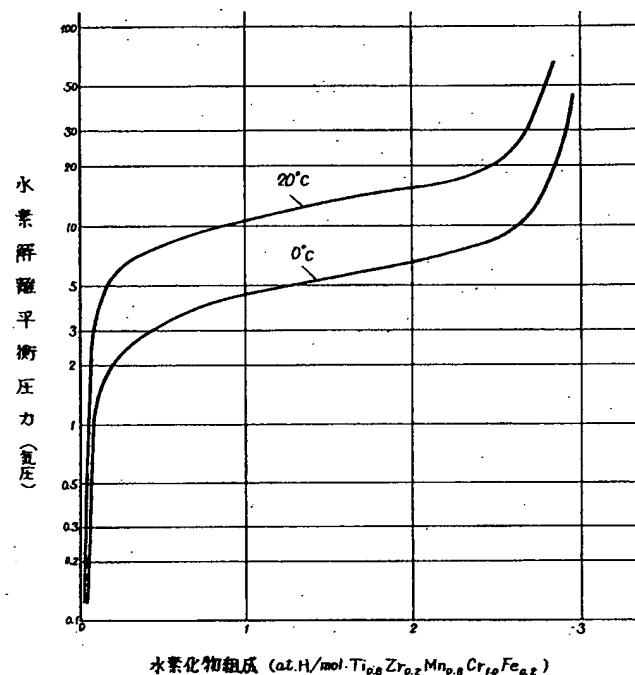
第2図



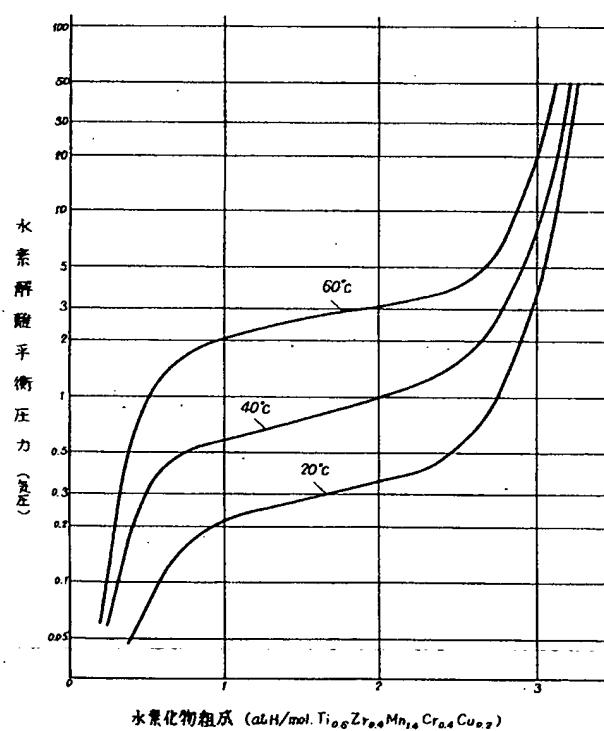
第3図



第4図



第5図



第1頁の続き

⑦発明者 森脇良夫

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

山下敏夫

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

福田雅太郎

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内